PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C04B 41/50, 28/26

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/38396

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

5. December 1996 (05.12.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/AT96/00101

(22) Internationales Anmeldedatum:

3. Juni 1996 (03.06.96)

(30) Prioritätsdaten:

A 948/95 A 517/96 2. Juni 1995 (02.06.95)

AT 20. März 1996 (20.03.96) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ANSTALT/STONETEC **ESTABLISH-STONETEC** MENT [LI/LI]; Essanestrasse 671, FL-9492 Eschen (LI).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOLL, Adolf [AT/AT]; Mitterfeldstrasse 4, A-2115 Ernstbrunn (AT).

(74) Anwalt: GIBLER, Ferdinand; Dorotheergasse 7, A-1010 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: AGENT FOR IMPREGNATING STONE AND SHAPED STONEWORK OR FOR THE PRODUCTION OF MODELABLE COMPOUNDS AND COMPOUNDS CONTAINING SAID AGENT AND MINERAL SOLIDS

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUR IMPRÄGNIERUNG VON STEIN SOWIE VON FORMKÖRPERN AUS STEIN BZW. ZUR HER-STELLUNG MODELLIERBARER KNETMASSEN UND KNETMASSE, DIE DIESES MITTEL UND MINERALIS-CHE FESTSTOFFE ENTHÄLT

(57) Abstract

The proposal concerns an aqueous agent for impregnating and preserving stonework which contains at least one inorganic silicon compound and, according to the invention, consists of a water-based electrolyte-containing, acid alkaline metasilicate solution. Preference is given to sodium metasilicate and above all potassium metasilicate. The agent contains alkaline metal salts or ammonium salts as the electrolyte. The acid is a strong one, preferably hydrosilicofluoric acid. The pH is preferably raised to up to 2.5 by the addition of ammonia solution. To construct mineral-based mouldings, granular and powdered mineral solids are added to a corresponding solution and made into a compound which slowly hardens on being left to stand.

(57) Zusammenfassung

Zur Imprägnierung und Konservierung von Steinmaterial wird ein wässeriges Mittel vorgeschlagen, das mindestens eine anorganische Siliziumverbindung enthält und das erfindungsgemäß aus einer elektrolythaltigen, sauren Alkalimetasilikatlösung auf wässeriger Basis besteht. Bevorzugt wird Natriummetasilikat, vor allem aber auch Kaliummetasilikat verwendet. Als Elektrolyt sind in dem Mittel Alkalimetallsalze bzw. Ammoniumsalze enthalten. Als Säure ist eine starke Säure, bevorzugt Fluorkieselsäure enthalten. Durch Zusatz von Ammoniaklösung wird der pH-Wert bevorzugt auf bis zu 2,5 angehoben. Zum Aufbau von Formkörpern auf mineralischer Basis wird eine entsprechende Lösung mit körnigen und pulverigen mineralischen Feststoffen versetzt und zu einer Knetmasse verarbeitet, die beim Stehenlassen langsam aushärtet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belanis	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden .
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland -	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi	7 2 7	

Mittel zur Imprägnierung von Stein sowie von Formkörpern aus Stein bzw. zur Herstellung modellierbarer Knetmassen und Knetmasse, die dieses Mittel und mineralische Feststoffe enthält

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Imprägnierung bzw. Konservierung von Stein sowie von Formkörpern aus Stein, insbesondere plastischen Steingebilden, die der Witterung ausgesetzt sind, bzw. ein Mittel zur Herstellung modellierbarer Knetmassen zum Aufbau von Formkörpern auf mineralischer Basis, welches Mittel eine oder mehrere anorganische Siliziumverbindungen enthält.

Insbesondere ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Mittel zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe sowohl ein Schutz neuer Steingebilde als auch eine Konservierung bestehender, eventuell bereits angegriffener Steingebilde erzielt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Knetmasse zur Restaurierung von Steinmaterial, mit deren Hilfe Formkörper auf mineralischer Basis aufgebaut oder Ergänzungen an Formkörpern aus Stein vorgenommen werden können. Sowohl für Bastler als auch für Künstler wird mit Hilfe dieser Knetmasse ein Material geschaffen, das zur Reparatur bestehender Formkörper ebenso wie zur Umsetzung der schöpferischen Ideen in die Praxis geeignet ist.

Mittel der oben genannten Art ebenso wie Knetmassen für die angegebenen Zwecke wurden bereits vorgeschlagen.

So wurden Wasserglaslösungen, wässerige Lösungen von Fluaten (= Salze der Fluorkieselsäure) und Lösungen organischer Kieselsäureester zur Konservierung von der Witterung ausgesetztem Steinmaterial bereits beschrieben und verwendet.

Wasserglas ist ein relativ preiswertes Material auf der Basis von Alkalimetall-Orthosilikaten, das sich nach dem Auftragen durch das Kohlendioxid der Luft in SiO₂ und Alkalikarbonat umwandelt. Das entstehende Kieselgel umschließt die Steinoberfläche und bildet einen Schutz vor dem weiteren Angriff der Atmospherilien. Die genannte Umwandlungsreaktion verläuft jedoch sehr rasch, sodaß sich keine großen Eindringtiefen der Lösung in das Steinmaterial ergeben. Mitverantwortlich dafür ist auch die hohe Viskosität der Wasserglaslösungen. Daher ist der Oberflächenschutz nur bis zu wenigen Millimetern Tiefe merkbar. Die gleichzeitig gebildeten Alkalikarbonate entstehen in relativ großen Mengen und stellen ein wasserlösliches unerwünschtes Nebenprodukt dar. Insgesamt sind die Verfahren zur Steinkonservierung mit Hilfe von Wasserglaslösungen schon vor Jahrzehnten als unzureichend eingestuft worden.

Was die Fluorkieselsäure bzw. ihre Salze betrifft, so liefert das bisher hauptsächlich verwendete Magnesiumsalz MgSiF₆ z.B. bei der Kalksteinkonservierung ebenfalls Kieselgel, wobei als Nebenprodukte Kalziumfluorid, Magnesiumfluorid und CO₂

entstehen. Eine positive Beurteilung dieses Salzes als Steinkonservierungsmittel ist in der Literatur nicht zu finden.

Heutzutage am häufigsten zum Einsatz kommt die Konservierung mit Kieselsäurestern, von denen angegeben wird, daß auch sie unter Bildung von Kieselgel SiO₂ zerfallen, wobei die als Ester gebunden gewesenen Alkohole als unschädliche, lösliche Nebenprodukte entstehen. Die bei Wasserglaslösungen beobachtete schlechte Eindringtiefe und die Bildung von bauschädigenden Nebenprodukten - Salzen - wird bei diesem Verfahren vermieden. Trotzdem wird auch dieses Verfahren von den Fachleuten nicht unbedingt empfohlen, da ein Oberflächenverschluß entsteht, der jegliche Atmung des darunterliegenden Materials verhindert. Es bildet sich mit dem hydrophoben Material eine Oberflächenschicht, die anschließend sogar einen stärkeren Abrieb zeigt als vorher. Eine Konservierung über einen Zeitraum von mehr als etwa 20 Jahren ist auf diese Weise überhaupt nicht möglich.

Im Zuge vielfältiger Forschungen wurde nun ein neues Mittel zur Imprägnierung bzw. Konservierung von Steinmaterial bzw. zur Herstellung modellierbarer Knetmassen gefunden, das gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus einer elektrolythaltigen, sauren Alkalimetasilikatlösung auf wässeriger Basis besteht.

In erster Linie ist dieses Mittel für die Imprägnierung silikatischer Steinmaterialien geeignet, wenngleich die Behandlung auch von Kalkmaterialien, wie Marmor, ebenfalls möglich ist.

Das erfindungsgemäße Mittel ist farblos und hat eine überraschend hohe Eindringtiefe von bis zu 3 - 4 cm. Die erzielte Porenverdichtung und die damit einhergehende Oberflächenverdichtung bewirken bei einer mit dem erfindungsgemäßen Mittel behandelten Steinoberfläche eine ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit, wie sie bisher noch nicht zu erreichen war. Es bilden sich auch nach längerer Zeit keinerlei Mikrorisse, sodaß die Konservierung über große Zeiträume hinweg äußerst effektiv ist.

Als Alkalimetasilikat enthält das Mittel in erster Linie Natriummetasilikat und/oder Kaliummetasilikat, deren Formeln mit Na₂SiO₃ bzw. K₂SiO₃ angegeben werden. Die Konzentration des Alkalimetasilikats liegt vorzugsweise bei 0,02 - 0,05 molar.

Eine Mischung von Natrium- und Kaliummetasilikat hat sich für das Imprägniermittel als günstig erwiesen.

Als Säure wird meist Fluorkieselsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Ameisensäure verwendet.

Die bevorzugte Säure zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Mittel ist Fluorkieselsäure.

Der pH-Wert der entstehenden Lösung liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 4, wobei für gewisse Zwecke die saureren Bereiche 1 bis 2,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,2 bevorzugt sind, in anderen Fällen jedoch die Werte von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3 zu besseren Ergebnissen führen.

Das neue Mittel enthält als Elektrolyt bevorzugt ein oder mehrere Alkalisalze, z.B. Steinsalz, bzw. Salze, die daher stammen, daß zur Anhebung des pH-Werts Alkalikarbonate oder Ammoniak zugesetzt werden. Gemäß anderen Ausführungsformen enthält das Mittel Kupfersulfat zusätzlich oder anstelle von Alkalisalzen. Die Elektrolytkonzentration liegt günstigerweise bei 0,02 - 0,1, vorzugsweise 0,02 bis 0,08 normal.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist das neue Mittel durch Mischen der drei folgenden Ansätze im Volumsverhältnis von etwa 1:1:1 gebildet:

Ansatz 1: Wässerige Lösung einer starken Säure mit der Normalität von 0,4 - 0,5.

Ansatz 2: Wässerige Lösung von Alkalimetasilikat mit der Molarität von 0,09 - 0,13.

Ansatz 3: Wässerige Lösung von einem oder mehreren Alkalikarbonaten mit der Konzentration 1 g/l bis 2 g/l und/oder Kupfersulfat mit der Konzentration 1 g/l bis 2 g/l.

In manchen Fällen kann der Ansatz 3 aus einer Steinsalzlösung mit z.B. 8 - 12 g Steinsalz pro Liter Wasser bestehen.

Zur Imprägnierung bzw. Konservierung von Stein sowie Formkörpern aus Stein wird das erfindungsgemäße Mittel bevorzugt durch Mischen der folgenden Ansätze im Volumsverhältnis von 1:1:0,2:0,8 gebildet:

Ansatz 1: Wässerige Lösung einer starken Säure mit der Normalität von 0,4 bis 0,5.

Ansatz 2: Wässerige Lösung von Alkalimetasilikat mit der Konzentration 5 bis 15 g/l.

Ansatz 3: Wässerige Lösung von Kupfersulfat mit der Konzentration 5 g/l bis 10 g/l und/oder Kaliumkarbonat mit der Konzentration von 5 g/l bis 10 g/l.

Ansatz 4: A: Wässerige Lösung von Metasilikat, vorzugsweise Kaliummetasilikat mit einer Konzentration von bis zu etwa 11,5 g/l oder

B: Wässerige Kieselgellösung mit einer Konzentration von 1,2 bis 10 g/l.

Ansatz 2 besteht dabei vorzugsweise aus einer Natriummetasilikatlösung.

Zur Herstellung einer modellierbaren Knetmasse besteht der Ansatz 3 bevorzugt aus einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat mit der Konzentration 1 g/l bis 2 g/l und/oder Kaliumkarbonat mit der Konzentration von 1 g/l bis 2 g/l.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält bevorzugt Fluorkieselsäure, insbesondere in einer Menge von 28 - 34 g/l, am besten etwa 31 g/l.

Ansatz 2 enthält vorzugsweise etwa 14 g/l Natriummetasilikat.

Es hat sich gezeigt, daß durch Auftragen des erfindungsgemäßen Imprägniermittels nicht nur ein Schutz der Oberfläche entsteht, sondern daß auch die Grünalgen, die praktisch immer auf einem der Witterung ausgesetztem Steinmaterial haften und für die Zerstörung des Steins mindestens ebenso verantwortlich sind wie der saure Regen, die Abgase

etc., durch die Wirkung des erfindungsgemäßen Mittels absterben und in der Folge von der Steinoberfläche abgeschwemmt werden.

Ein wesentliches Problem bei der Steinsanierung ist jedoch nicht nur die Imprägnierung und Konservierung, sondern vor allem auch der Aufbau von plastischen Steingebilden bzw. die Herstellung von Ergänzungen an solchen, da vielfach bereits kleinere oder größere Teile des Steingebildes fehlen und bei der Restaurierung ersetzt werden müssen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine Knetmasse zum Aufbau von Formkörpern auf mineralischer Basis, die erfindungsgemäß aus einem oben genannten Mittel in Mischung mit folgenden festen Bestandteilen besteht:

- 65 80 Gew.% körniges Material mit einer Korngröße 0 bis 2 mm, bestehend aus Quarzsand und/oder Kalksand,
- 20 35 Gew.% pulvriges Material, bestehend aus Quarzmehl, Kalksteinmehl, pulvrig gemahlenem Jurakalk, Spat, Kieselgur, Trass

und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% Zement.

Im Fall der Zugabe von Zement vermindert sich die Menge der Sande um die Zementmenge, wobei das Verhältnis der Sande untereinander gleich bleibt.

Als Bestandteil des körnigen Materials hat sich Margaretener Sand als äußerst günstig erwiesen. Margaretener Sand ist ein in St. Margareten, Burgenland, Österreich, natürlich vorkommendes Material.

Bevorzugt besteht eine Knetmasse zum Aufbau von Formkörpern auf mineralischer Basis für Bastler und Künstler aus einem oben genannten Mittel in Mischung mit folgenden festen Bestandteilen:

etwa 2 Gewichtsteile körniges Material mit einer Korngröße bis zu 1 mm, bestehend aus Kalksand, Quarzsand und Margaretener Sand und

etwa 1 Gewichtsteil mehliges Material bestehend aus Quarzmehl, Kalkmehl, Mehl von Jurakalk, Schwerspat, Kieselgur, Trass und Zement.

Eine andere bevorzugte Knetmasse zur Herstellung einer modellierbaren Steinersatzmasse besteht aus einem oben genannten Mittel in Mischung mit folgenden festen Bestandteilen:

50 bis 70 Gew.-% eines körnigen Materials der Korngröße bis zu 2 mm bestehend aus Kalk und Quarz,

5 bis 10 Gew.-% eines körnigen Materials mit der Korngröße bis zu 1 mm bestehend aus Margaretener Sand und

20 bis 30 Gew.-% mehliges Material bestehend aus Quarzmehl, Kalkmehl, Mehl von Jurakalk, Schwerspat, Kieselgur, Trass und Zement.

Eine weitere bevorzugte Knetmasse besteht aus einem oben genannten Mittel in Mischung mit folgenden festen Bestandteilen:

etwa 50 bis 70 Gew.-% Kalksand mit einer Korngröße bis zu 2 mm,

WO 96/38396 PCT/AT96/00101

5

5 bis 10 Gew.-% Margaretener Sand mit einer Korngröße bis zu 1 mm, 20 bis 30 Gew.-% mehliges Material bestehend aus Kalkmehl, Mehl von Jurakalk, Schwerspat, Kieselgur, Trass und Zement.

Die Sande haben bevorzugt eine Korngröße von 0-2 mm, bzw. von 0-1 mm, insbesondere von 0,5-1,5 mm.

Das Verhältnis von Körnung 0-1 mm zu Körnung 0-2 mm beträgt bevorzugt etwa 1:1, doch können beliebige andere Mischungsverhältnisse je nach den Anforderungen gewählt werden.

Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Knetmasse auch etwa 2,5 Gew.% Wasserglas enthalten. Es wird jedoch betont, daß es sich bei den aus der erfindungsgemäßen Knetmasse gewonnenen Steinformkörpern nicht um zementgebundenes Material handelt, wie dies in der Bauindustrie verstanden wird.

Zur Herstellung der Knetmasse wird das genannte flüssige Mittel mit den Feststoffen in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 Teil Lösung zu etwa 4 bis 6 Teilen Feststoffen verarbeitet. Je nach Zusammensetzung kann aber auch ein anderes Gewichtsverhältnis erforderlich sein, um eine knetbare Masse entstehen zu lassen, aus der Steingebilde geformt werden können oder die zum Aufbau und zur Ergänzung fehlender Steinteile verwendet werden kann. Nach der Formgebung können die Produkte nach kurzem Antrocknenlassen der Masse bald ins Freie gestellt werden, wo sie langsam versteinern. Die Zunahme der Festigkeit verläuft über viele Wochen und erreicht je nach Zusammensetzung, manchmal auch erst nach ein bis zwei Jahren, ihr Maximum. Günstig kann es hiebei sein, die hergestellten Steinprodukte in der ersten Zeit nach der Formgebung zeitweise bzw. gelegentlich zu befeuchten.

Vorteilhafterweise enthalten die Feststoffe 36 - 66 Gew.% Kalksand mit der Korngröße 0 bis 2, 25 - 28 Gew.% Quarzsand mit der Korngröße 0 bis 2, 4,5 bis 6 Gew.% Quarzmehl, 7 bis 13 Gew.% Kalkmehl, 1,5 bis 2,0 Gew.% Jurakalk-Pulver, 2,0 bis 2,3 Gew.% Spat-Pulver, 2,2 bis 2,8 Gew.% Kieselgur-Pulver, 1,2 bis 1,7 Gew.% Trass-Pulver, 5 bis 9 Gew.% Margaretener Sand 0-1 mm sowie gegebenenfalls 2 bis 10 Gew.-% Zement.

Für Verwendungszwecke ausschließlich in Innenräumen kann es in manchen Fällen, wo eine raschere Härtung erwünscht ist, günstig sein, die wässerige Lösung in einem Ausmaß bis zu etwa einem Viertel durch eine wässerige Lösung von Natronwasserglas und/oder Kaliwasserglas mit einem Gehalt von 3 - 3,6 Gew.% Natronwasserglas und 3 - 3,6 Gew.% Kaliwasserglas zu ersetzen.

Die erfindungsgemäße Knetmasse wurde zu zahlreichen größeren und kleineren Probekörpern verformt, härten gelassen und hinsichtlich der entstehenden mechanischen Eigenschaften analysiert. Dabei zeigte sich, daß die gebildeten Körper eine außerordentlich hohe Festigkeit erreichten und daß sie einen optischen Eindruck von Naturstein machten, der es nahelegt anzunehmen, daß bereits in frühgeschichtlicher Zeit auf ähnliche Weise Steinblöcke hergestellt wurden. Auf diese Weise könnten viele Rätsel hin-

!__

sichtlich des Ursprungs und Transports von Steinblöcken bei den Urvölkern gelöst werden, für die man bis heute auf andere Weise keine Klärung gefunden hat. Durch die langsame Aushärtung besteht keinerlei Neigung zur Rißbildung während der Versteinerung. Diese Eigenschaft ist bei der Herstellung von sehr großen Steinblöcken besonders wichtig und war ausgesprochen unerwartet. So können Blöcke mit mehreren Tonnen Gewicht hergestellt werden, ohne daß bei der Aushärtung Schwierigkeiten entstehen.

Die auf diese Weise gewonnenen Formkörper sind wasserfest und können nach der Aushärtung auch unter Wasser eingesetzt werden. Sie sind mit entsprechenden Werkzeugen bearbeitbar, schleifbar und schneidbar und haben je nach Wahl des Ausgangsmaterials einen grauen bis gelblichwarmen Farbton.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken:

Mittel zur Steinverfestigung:

Ansatz 1: Zu 1 Liter Wasser werden 100 g 34 gew.-%ige handelsübliche Fluorkieselsäure H₂SiF₆ zugesetzt. Die Lösung ist stabil und kann als Ansatzlösung stehen bleiben.

Ansatz 2: 5 bis 15 g im Handel erhältliches Alkalimetasilikat werden in 1 Liter Wasser gelöst. Bevorzugt werden 14 g Natriummetasilikat zu 1 Liter Wasser zugesetzt.

Ansatz 3: 1 - 2 g Kupfersulfat und 1 - 2 g Kaliumkarbonat werden in 200 ml Wasser gelöst.

Ansatz 4: bis zu 9 g Metasilikat, bevorzugt Kaliummetasilikat werden in 800 ml Wasser gelöst oder es werden

bis zu 9 g Kieselgel, vorzugsweise als Kieselgel-Lösung, in 800 ml Wasser gelöst.

Diese Ansätze werden in einem Volumsverhältnis von 1:1:0,2:0.8 miteinander gemischt und ergeben eine haltbare klare farblose Lösung, die zur Erhöhung des pH-Wertes pro Liter Flüssigkeit mit bis zu 40 ml basischer Lösung versetzt wird. Als solche wird zum Beispiel eine Ammoniaklösung (12,5 %-ig, 0,29 N) verwendet. So werden z.B. zur Erzielung eines pH-Wertes von 2,02 bis 2,13 14 bis 18 ml dieser Lösung zugesetzt. Es kann jedoch auch eine geringere Menge 25 gew.-%iger Ammoniaklösung verwendet werden.

Die entstehende Lösung dient als Imprägniermittel zur Konservierung bzw. Verfestigung von Steingebilden.

Flüssigkeit zur Herstellung einer modellierbaren Knetmasse:

Ansatz 1: 100 g Fluorkieselsäure (34 %) in 1 Liter Wasser.

Ansatz 2: 14 g Natriummetasilikat in 1 Liter Wasser.

Ansatz 3: 1 - 2 g Kupfersulfat und 1 - 2 g Kaliumkarbonat in 1 Liter Wasser.

Die pH-Wert-Erhöhung kann in ähnlicher Weise wie bei dem oben genannten Steinverfestigungsmittel erfolgen.

Ein bevorzugtes Feststoffgemisch zur Herstellung einer modellierbaren Knetmasse hat die folgende Zusammensetzung:

Kalksand 0-2	385 g
Quarzsand 0-2	275 g
Quarzmehl	87 g
Kalkmehl	60 g
Jura-Kalk	70 g
Spat	40 g
Kieselgur	22 g
Trass	26 g
Margaretener Sand 0-1	15 g
Zement	20 g

In manchen Fällen erwies es sich als günstig, zu einem obigen Feststoffgemisch bis zu 17 g trockenes Wasserglas zuzusetzen.

Zu etwa 4 - 6 Gewichtsteilen dieses Feststoffgemischs wurde etwa 1 Gewichtsteil der obigen aus den Ansätzen 1 bis 3 gemischten Lösung zugesetzt. Die Verarbeitung erfolgt durch Rühren und Kneten, bis eine plastisch verformbare Masse erhalten wird.

Die aus dieser Knetmasse hergestellten Probekörper werden anfänglich rasch härter, erreichen ihre maximale Festigkeit jedoch oft erst nach Monaten bis Jahren.

Die Festigkeitsmessungen erbrachten vorerst Werte von bis zu 8 N/mm², die im Lauf der Zeit (nach mehr als etwa 2 Jahren) auf 25 bis 30 N/mm² anstiegen.

In bestimmten Fällen kann die Knetmasse als Bestandteil des körnigen Materials Marmor enthalten.

Vorzugsweise enthält sie 2 bis 10 Gew.% Zement und/oder etwa 2,5 Gew.% Wasserglas.

Für die erfindungsgemäße Knetmasse wird 1 Teil Lösung mit 4 bis 6 Teilen Feststoffen verarbeitet.

Die Feststoffe können bevorzugt 36 - 66 Gew.% Kalksand 0-2 enthalten.

In anderen Zusammensetzungen können die Feststoffe 25 - 28 Gew.% Quarzsand 0-2 enthalten.

Ebenso können die Feststoffe 4,5 bis 6 Gew.% Quarzmehl und/oder 7 bis 13 Gew.% Kalkmehl und/oder 2 bis 4 Gew.% Jurakalk-Pulver und/oder 2,0 bis 2,3 Gew.% Spat-Pulver, vorzugsweise Feldspat oder Schwerspat und/oder 2,2 bis 2,8 Gew.% Kieselgur

und/oder 1,2 bis 1,7 Gew.% Trass-Pulver und/oder 5 bis 9 Gew.% Margaretener Sand 0-1 enthalten.

Zur Erzielung einer Färbung können Asche oder oxidische Pigmente enthalten sein.

Für Verwendungszwecke in Innenräumen kann die wässerige Lösung in einem Ausmaß bis zu etwa einem Viertel durch eine Lösung von Natronwasserglas und/oder Kaliwasserglas mit einem Gehalt von 3 - 3,6 Gew.% Natronwasserglas und 3 - 3,6 Gew.% Kaliwasserglas ersetzt werden.

g

Patentansprüche

- 1. Mittel zur Imprägnierung bzw. Konservierung von Stein sowie Formkörpern aus Stein, insbesondere plastischen Steingebilden, die der Witterung ausgesetzt sind, bzw. Mittel zur Herstellung modellierbarer Knetmassen zum Aufbau von Formkörpern auf mineralischer Basis, welches Mittel eine oder mehrere anorganische Siliziumverbindungen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer elektrolythaltigen, sauren Alkalimetasilikatlösung auf wässeriger Basis besteht.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Alkalimetasilikat Natriummetasilikat Na₂SiO₃ und/oder Kaliummetasilikat K₂SiO₃ enthält.
- 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetasilikatkonzentration bei 0,02 - 0,05 molar liegt.
- 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Säure Fluorkieselsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und/oder Ameisensäure enthält.
- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Säure Fluorkieselsäure enthält.
- 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sein pH-Wert 1 bis 4, vorzugsweise 1,5 bis 2,2 beträgt.
- 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sein pH-Wert 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3 beträgt.
- 8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Elektrolyt ein oder mehrere Alkalisalze und/oder Kupfersulfat sowie Ammoniumsalze enthält.
- 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytkonzentration bei 0,02 0,1 normal, vorzugsweise bei 0,02 bis 0,08 normal liegt.

1.

- 10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Mischen der drei folgenden Ansätze im Volumsverhältnis von etwa 1:1:1 gebildet ist:
- Ansatz 1: Wässerige Lösung einer starken Säure mit der Normalität von 0,4 bis 0,5.
- Ansatz 2: Wässerige Lösung von Alkalimetasilikat mit der Molarität von 0,09 0,13.
- Ansatz 3: Wässerige Lösung von einem oder mehreren Alkalikarbonaten mit der Konzentration 1 g/l bis 2 g/l und/oder Kupfersulfat mit der Konzentration 1 g/l bis 2 g/l.
- 11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Imprägnierung bzw. Konservierung von Formkörpern aus Stein, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Mischen der folgenden Ansätze im Volumsverhältnis von 1:1:0,2:0,8 gebildet ist:
- Ansatz 1: Wässerige Lösung einer starken Säure mit der Normalität von 0,4 bis 0,5.
- Ansatz 2: Wässerige Lösung von Alkalimetasilikat mit der Konzentration 5 bis 15 g/l.
- Ansatz 3: Wässerige Lösung von Kupfersulfat mit der Konzentration 5 g/l bis 10 g/l und/oder Kaliumkarbonat mit der Konzentration von 5 g/l bis 10 g/l.
- Ansatz 4: A: Wässerige Lösung von Metasilikat, vorzugsweise Kaliummetasilikat mit einer Konzentration von bis zu etwa 11,5 g/l oder
- B: Wässerige Kieselgellösung mit einer Konzentration von 1,2 bis 10 g/l.
- 12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es als Ansatz 2 eine wässerige Natriummetasilikatlösung enthält.
- 13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung einer modellierbaren Knetmasse, dadurch gekennzeichnet, daß Ansatz 3 aus einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat mit der Konzentration 1 g/l bis 2 g/l oder einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat und Kaliumkarbonat mit der Konzentration von jeweils 1 g/l bis 2 g/l besteht.
- 14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Ansatz 1 als starke Säure Fluorkieselsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Ameisensäure enthält.
- 15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Ansatz 1 als starke Säure Fluorkieselsäure enthält.

- 16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Ansatz 1 Fluorkieselsäure in einer Menge von 28 34 g/l, vorzugsweise etwa 31 g/l, enthält.
- 17. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Ansatz 2 etwa 14 g/l Natriummetasilikat enthält.
- 18. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Erreichung eines pH-Werts von >2 den Zusatz einer wässerigen Ammoniaklösung, vorzugsweise einer Ammoniaklösung mit 12 Gew.-% bis 25 Gew.-%, enthält.
- 19. Knetmasse zum Aufbau von Formkörpern auf mineralischer Basis oder zur restaurierenden Ergänzung von Formkörpern aus Stein, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und 13 bis 18 in Mischung mit folgenden festen Bestandteilen besteht:
- 65 80 Gew.% körniges Material mit einer Korngröße 0-2 mm, bestehend aus Quarzsand und/oder Kalksand,
- 20 35 Gew.% pulvriges Material bestehend aus Quarzmehl, Kaiksteinmehl, pulvrig gemahlenem Jurakalk, Spat, Kieselgur und/oder Trass und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% Zement.
- 20. Knetmasse zum Aufbau von Formkörpern auf mineralischer Basis für Bastler und Künstler, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und 13 bis 18 in Mischung mit folgenden festen Bestandteilen besteht:
- etwa 2 Gewichtsteile körniges Material mit einer Korngröße von 0 bis 1 mm, bestehend aus Kalksand, Quarzsand und Margaretener Sand und
- etwa 1 Gewichtsteil mehliges Material bestehend aus Quarzmehl, Kalkmehl, Mehl von Jurakalk, Schwerspat, Kieselgur, Trass und Zement.
- 21. Knetmasse zur Herstellung einer modellierbaren Steinersatzmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und 13 bis 18 in Mischung mit folgenden festen Bestandteilen besteht:
- 50 bis 70 Gew.-% eines körnigen Materials der Korngröße bis zu 2 mm bestehend aus Kalk und Quarz,
- 5 bis 10 Gew.-% eines körnigen Materials mit der Korngröße bis zu 1 mm bestehend aus Margaretener Sand und
- 20 bis 30 Gew.-% mehliges Material bestehend aus Quarzmehl, Kalkmehl, Mehl von Jurakalk, Schwerspat, Kieselgur, Trass und Zement.

22. Knetmasse zur Herstellung einer modellierbaren Steinersatzmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und 13 bis 18 in Mischung mit folgenden festen Bestandteilen besteht:

etwa 50 bis 70 Gew.-% Kalksand mit einer Korngröße bis zu 2 mm, 5 bis 10 Gew.-% Margaretener Sand mit einer Korngröße bis zu 1 mm, 20 bis 30 Gew.-% mehliges Material bestehend aus Kalkmehl, Mehl von Jurakalk, Schwerspat, Kieselgur, Trass und Zement.

- 23. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil des körnigen Materials Marmor enthält.
- 24. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 10 Gew.% Zement und/oder etwa 2,5 Gew.% Wasserglas enthält.
- 25. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 und 13 bis 18 und die in einem der Ansprüche 19 bis 24 genannten Feststoffe in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 Teil Lösung zu 4 bis 6 Teilen Feststoffen enthält.
- 26. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe 36 66 Gew.% Kalksand 0-2 enthalten.
- 27. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe 25 28 Gew.% Quarzsand 0-2 enthalten.
- 28. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe 4,5 bis 6 Gew.% Quarzmehl enthalten.
- 29. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe 7 bis 13 Gew.% Kalkmehl enthalten.
- 30. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe 2 bis 4 Gew.% Jurakalk-Pulver enthalten.
- 31. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe 2,0 bis 2,3 Gew.% Spat-Pulver, vorzugsweise Feldspat oder Schwerspat, enthalten.

WO 96/38396 PCT/AT96/00101

13

- 32. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe 2,2 bis 2,8 Gew.% Kieselgur enthalten.
- 33. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe 1,2 bis 1,7 Gew.% Trass-Pulver enthalten.
- 34. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe 5 bis 9 Gew.% Margaretener Sand 0-1 enthalten.
- 35. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer Färbung Asche oder oxidische Pigmente enthalten sind.
- 36. Knetmasse nach einem der Ansprüche 19 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß für Verwendungszwecke in Innenräumen die wässerige Lösung in einem Ausmaß bis zu etwa einem Viertel durch eine Lösung von Natronwasserglas und/oder Kaliwasserglas mit einem Gehalt von 3 3,6 Gew.% Natronwasserglas und 3 3,6 Gew.% Kaliwasserglas ersetzt ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter inal Application No PCT/AT 96/00101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C04B41/50 C04B28 C04B28/26 IPC 6 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 CO4B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1,4,5 FR 2 533 579 A (MAGYAR TUDOMANYOS AKADEMIA) 30 March 1984 see claims 1,9 DATABASE WPI Α Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E37, AN 73-34771U XP002014001 & JP 48 019 203 B (YAMAGUCHI T) see abstract DE 29 11 599 A (R.DREES) 2 October 1980 see page 4, paragraph 3 CH 684 796 A (SARRASIN INGANIEURS S.A.) 30 December 1994 Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not cited to understand the principle or theory underlying the considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means in the art. "P" document published prior to the international filing date but "&" document member of the same patent family later than the priority date claimed Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 2 9. 10. 96 23 September 1996 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Theodoridou, E Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter inal Application No
PCT/AT 96/00101

		PCT/AT 9	6/00101
C.(Continua	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	_ _ · _	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9115 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 91-102733 XP002014002 & DD 284 211 A (FR-SCHILLER-UNIV JENA), 7 November 1990 see abstract		
	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 12, 23 September 1985 Columbus, Ohio, US; abstract no. 92155a, XP000064368 see abstract & JP 60 040 189 A (NIPPON KAGAKU CO. LTD.) 2 March 1985		
	į.		
	· -	_	
	·		
ļ			
		-	
	-		
	•		
	•	·	
	•		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/AT 96/00101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
FR-A-2533579	30-03-84	CH-A- DE-A- GB-A,B SE-B- SE-A-	661548 3334508 2132661 448736 8305211	31-07-87 12-07-84 11-07-84 16-03-87 30-03-84	
DE-A-2911599	02-10-80	NONE			
CH-A-684796	30-12-94	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen
PCT/AT 96/00101

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C04B41/50 C04B28/26 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 CO4B Recherchierte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile FR 2 533 579 A (MAGYAR TUDOMANYOS 1,4,5 A AKADEMIA) 30.März 1984 siehe Ansprüche 1,9 DATABASE WPI Α Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E37, AN 73-34771U XP002014001 & JP 48 019 203 B (YAMAGUCHI T) siehe Zusammenfassung DE 29 11 599 A (R.DREES) 2.0ktober 1980 A siehe Seite 4, Absatz 3 CH 684 796 A (SARRASIN INGANIEURS S.A.) 30.Dezember 1994 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie entnehmen "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Theorie angegeben ist Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhast erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden -v-Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung soli oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie kann nicht als auf erfinderischer Täugkeit beruhend betrachtet ausgeführt) werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 29.10.96 23.September 1996 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Theodoridou, E Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen
PCT/AT 96/00101

ATABASE WPI ection Ch, Week 9115 erwent Publications Ltd., London, ass E36, AN 91-102733 e002014002 DD 284 211 A (FR-SCHILLER-UNIV November 1990 ehe Zusammenfassung JEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 8. September 1985 elumbus, Ohio, US; estract no. 92155a, e000064368 ehe Zusammenfassung JP 60 040 189 A (NIPPON KAGAKU CM) März 1985	GB; JENA),	n Teile Betr. Anspruch Nr	
TABASE WPI ection Ch, Week 9115 erwent Publications Ltd., London, ass E36, AN 91-102733 P002014002 DD 284 211 A (FR-SCHILLER-UNIV November 1990 ehe Zusammenfassung JEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. S.September 1985 Plumbus, Ohio, US; Postract no. 92155a, P000064368 ehe Zusammenfassung JP 60 040 189 A (NIPPON KAGAKU C	GB; JENA),		
ection Ch, Week 9115 erwent Publications Ltd., London, ass E36, AN 91-102733 2002014002 DD 284 211 A (FR-SCHILLER-UNIV November 1990 ehe Zusammenfassung JEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 3. September 1985 clumbus, Ohio, US; stract no. 92155a, 2000064368 ehe Zusammenfassung JP 60 040 189 A (NIPPON KAGAKU C	JENA), 12,		
S.September 1985 Clumbus, Ohio, US; Ostract no. 92155a, PO00064368 Cehe Zusammenfassung JP 60 040 189 A (NIPPON KAGAKU C	·		
	•		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/AT 96/00101

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2533579	30-03-84	DE-A- 3334 GB-A,B 2132	3736 16-03-87
DE-A-2911599	02-10-80	KEINE	
CH-A-684796	30-12-94	KEINE	